

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年2月26日 (26.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/016718 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C10L 1/00, 1/32, B09B 3/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/005362
- (22) 国際出願日: 2003年4月25日 (25.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-234987 2002年8月12日 (12.08.2002) JP
特願2002-332190 2002年11月15日 (15.11.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日揮株式会社 (JGC CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo (JP). 東京電力株式会社 (THE TOKYO ELECTRIC POWER COMPANY, INCORPORATED) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 須山 千秋 (SUYAMA,Chiaki) [JP/JP]; 〒220-6001 神奈川県横浜市西区みなとみらい二丁目3番1号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 徳田慎一 (TOKUDA,Shinichi) [JP/JP]; 〒220-6001 神奈川県横浜市西区みなとみらい二丁目3番1号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 鶴井 雅夫 (TSURUI,Masao) [JP/JP]; 〒220-6001 神奈川県横浜市西区みなとみらい二丁目3番1号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 須藤 良考 (SUTO,Yoshinori) [JP/JP]; 〒313-1313 茨城県東茨城郡大洗町成田町2205 日揮株式会社 技術研究所内 Ibaraki (JP). 田村 広司 (TAMURA,Koji) [JP/JP]; 〒313-1313 茨城県東茨城郡大洗町成田町2205 日揮株式会社 技術研究所内 Ibaraki (JP). 片桐 務 (KATAGIRI,Tsutomu) [JP/JP];
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

A1

(54) Title: METHOD OF MODIFYING BIOMASS, MODIFIED BIOMASS, AQUEOUS BIOMASS SLURRY AND METHOD OF PRODUCING THE SAME, MODIFIED BIOMASS GAS AND METHOD OF GASIFYING BIOMASS

WO 2004/016718 A1

(54) 発明の名称: バイオマスの改質方法、改質バイオマス、バイオマス水スラリーとその製造方法、改質バイオマスガスおよびバイオマスのガス化方法

(57) Abstract: A method of modifying a biomass which comprises the modification step of treating a cellulose-based biomass having an oxygen/carbon atomic ratio of 0.5 or above under the saturated vapor pressure or above in the presence of water to thereby regulate the oxygen/carbon atomic ratio of the biomass to 0.38 or below, and the separation step of separating the modification reaction product obtained in the above step into solid components and liquid components.

(57) 要約: このバイオマスの改質方法は、酸素/炭素原子比が0.5以上のセルロース系バイオマスを、水の存在下、飽和水蒸気圧以上の圧力で改質処理して、前記バイオマスの酸素/炭素原子比を0.38以下にする改質工程、および前記改質工程で得られた改質反応物を固形成分と液体成分に分離する分離工程を有する。

RCEP PTO 03 FEB 2011

明細書

バイオマスの改質方法、改質バイオマス、バイオマス水スラリーとその製造方法、改質バイオマスガスおよびバイオマスのガス化方法

技術分野

本発明は、セルロース系バイオマスの改質方法、セルロース系バイオマスをスラリー化する方法、および改質バイオマスのガス化方法に関する。

背景技術

石炭等の固体燃料を粉体化し、水と添加剤を加えたスラリーは、CWM (Coal Water Mixture) として知られており、新燃料として注目されている。

スラリー化燃料としては、その取り扱い性等から、 $1,500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下 (回転粘度計、 25°C 、シェアレート $100 [1/\text{sec}]$ の値、以下同様) であることが要望されている。また、近年ではより大きい発熱量、高い燃焼効率が求められていることから、発熱量 16.5 MJ/kg ($4,000 \text{ kcal/kg}$) 以上であることが要望されている。

化石燃料大量消費による炭酸ガス排出量の増加は、地球温暖化の大きな要因となっており、炭酸ガス排出量の削減を迫られている。木材等をはじめとしたバイオマスは、炭酸ガス排出ゼロと見なされる非化石自然エネルギーであり、灰分、硫黄分が極めて少ないため、燃焼設備の建設コストが低減可能である。

間伐材、木材加工木屑、街路樹剪定材、バガス、稻わら、古紙等は多くが利用されずに廃棄あるいは有料で処分されている状況にあり、これらを燃料にできれば未利用の有機性資源を有効利用できる。前記未利用有機資源は種々の形状の固体であり、これを石炭におけるように液化、あるいはスラリー化できれば利用範囲が大幅に広がることが期待される。

このような観点から、1990年の第15回石炭スラリー会議で、ノースダコタ大学エネルギー・環境研究センターから、木材を熱水処理することによりスラリー燃料を得たことが報告された。

しかし、ノースダコタ大学から報告されたスラリーの固形分濃度は最大48質量%弱程度しかなく、これ以上の濃度ではスラリー化できないものであった。固形分濃度が48質量%弱程度であると、このスラリーの発熱量は $3,400 \text{ kca l} / \text{kg}$ 程度でしかない。発熱量向上のため、固形分濃度をそれ以上高めようすると固体状になり、スラリーとしての取り扱いができなくなるという問題があった。

また、これらのバイオマス起源の未利用有機資源を部分酸化反応でガス化することにより、ガス燃料、または化学原料用の合成ガスとして用いることも検討されている。バイオマスを直接ガス化する場合には、反応温度を 800°C 以下とすると、タール、すす、チャーの発生量が多くなり、ガス化炉の運転が困難になるため、部分酸化の反応温度を 800°C 以上の高温に維持する必要があるとされていた。部分酸化の反応温度を 800°C 以上の高温に維持するためには、酸素供給量を多くしなければならず、その場合には冷ガス効率が低下する。目的とする生成ガス中の有効成分である H_2 、 CO の濃度が低くなる問題もあった。

また、原料バイオマスを直接ガス化するために粉碎してチップ化する方法では、一定以下の小片化は不可能であるから、ガス化反応を加圧系で実施することが困難だった。また、十分に細粒化できないため、酸素による部分酸化反応の速度が遅い問題があった。

発明の開示

本発明者等は、本来は酸素／炭素原子比が0.5以上であるセルロース系バイオマスを原料として、その酸素／炭素原子比を0.38以下にするように改質すると、改質反応物の固体成分の発熱量が $25.1 \text{ MJ} / \text{kg}$ ($6,000 \text{ kca l} / \text{kg}$) 以上と高い良質な燃料材料が安定して得られることを見出した。

本発明のバイオマスの改質方法は、酸素／炭素原子比が0.5以上のセルロース系バイオマスを、水の存在下で飽和水蒸気圧以上の圧力において改質処理し、酸素／炭素原子比を0.38以下にする改質工程、および前記改質工程で得られた改質反応物を固形成分と液体成分に分離する分離工程を有する。本発明の改質バイオマスは、前記改質方法で得られたものである。

本発明の改質バイオマスは、これから容易に高固形分濃度で、重油や石炭の代替燃料として充分な熱量を有するバイオマス水スラリーを得ることもできる。改質バイオマスは、そのままで石炭と同様の固形燃料として使用できるし、土壤改良剤、吸着剤としても利用できる。

本発明のバイオマス水スラリーの製造方法は、セルロース系バイオマス原料を水の存在下で飽和水蒸気圧以上の圧力で改質処理を行う改質工程、前記改質工程で得られた改質反応物を固形成分と液体成分に分離する分離工程、前記分離工程で得られた固形成分を粉碎手段により平均粒径を $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎する粉碎工程、および前記固形成分に添加剤と必要に応じて水を加えて混練する混練工程を有する。前記粉碎工程および前記混練工程は、同時にあってもよいし、前記の順に逐次的に行なってもよい。

本発明のバイオマス水スラリーの製造方法によれば、従来は有効に利用されていなかったセルロース系バイオマスを原料として、固形分の濃度が高く、重油や石炭代替燃料として充分な熱量を有し、長期間保存してもスラリー特性を失わず、パイプ輸送が可能な粘度のスラリーを安定して得ることができる。

本発明のバイオマス水スラリーは、セルロース系バイオマス原料を水の存在下で飽和水蒸気圧以上の圧力で改質し、さらに平均粒径 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎した改質バイオマスを、固形分で50質量%以上含有する。

本発明のバイオマス水スラリーは、固形分濃度が高く、重油や石炭の代替燃料として充分な熱量を有し、パイプ輸送が可能な粘度を有する。このスラリーは長期間保存してもスラリー中の固形分と液体の分離が生じることなく、安定に保存できる。

本発明のバイオマス水スラリーおよびその製造方法は、従来有効利用されていなかった間伐材、おがくず、チップ、端材などの木材加工木屑、街路樹剪定材、木質建築廃材、樹皮、流木等の木質系バイオマス；稲わら、麦わら、バガス等の草類からのバイオマス；竹、笹、牛蒡など；古紙等のセルロース製品からのバイオマスを原料とすることができます。したがって、資源の有効利用になり、炭酸ガス排出ゼロと見なされる非化石自然エネルギーが得られ、炭酸ガスの増加などの環境問題に対する有効な対策の一つとなる。また、灰分、硫黄分が極めて少ない

ため、燃焼設備の建設コストが低減可能となる。

本発明の改質バイオマスのガス化方法は、改質バイオマスを、完全燃焼に必要な酸素量の25～40%の酸素と必要量の水蒸気とを含むガス化剤の存在下で、ガス化温度800～1300°C、ガス化圧力0.1～10MPa以上でガス化処理する。本発明の改質バイオマスガスは、前記ガス化方法で得られる、水素と一酸化炭素を主成分とするガスである。

前記ガス化処理は、ガス化剤として酸素と水蒸気を用い、酸素の供給量を完全燃焼に必要な量の約1/4～1/2.5程度として、部分酸化によってガス化を行うことをいう。

本発明のガス化方法によれば、生のバイオマスを直接ガス化する場合に比べて直接酸化する際の酸素供給量を減少させることができ、冷ガス効率が向上できる。さらに、得られるガス化生成物中の有効成分であるH₂、COの濃度を上げることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施例について説明する。ただし、本発明は以下の各実施例に限定されるものではなく、例えばこれら実施例の構成要素同士を適宜組み合わせてもよい。

本発明で使用できるセルロース系バイオマス原料としては、間伐材、おがくず、チップ、端材などの木材加工木屑、街路樹の剪定材、木質建築廃材、樹皮、流木等の木質系バイオマス；稲わら、麦わら、バガス等の草類からのバイオマス；竹、笹、牛蒡；古紙等のセルロース製品からのバイオマス等を例示できる。さらに、セルロースを原料として使用可能な程度含むものであれば、汚泥、畜糞、農業廃棄物、都市ゴミ等も用いることができる。セルロース系バイオマスの中では、特に木質系バイオマスが好ましい。

改質工程にかける前に、セルロース系バイオマス原料は、あらかじめ破碎されて、例えば50mm以下になっていることが好ましい。より好ましくは5mm以下、さらに好ましくは1mm以下である。破碎して改質工程に導入する方法は、破碎の後、さらに水等の水性媒体でスラリー化して改質工程に導入することがで

きるが、改質工程へのバイオマス原料の導入手段に制限はなく、スラリー化することなく直接改質工程に導入してもよい。

改質工程は、セルロース系バイオマス原料の酸素含有量を減少させて、燃料としての発熱量を向上させるためのものであり、水の存在下、飽和水蒸気圧以上の圧力で、所定時間、所定の温度範囲におくことにより改質処理を行う。

改質工程における処理温度は限定されないが、250～380°Cであることが好ましく、270～350°Cがより好ましい。処理圧力は限定されないが、水の飽和蒸気圧より0.5～5 MPa高くするのが好ましく、1～3 MPa高くするのがより好ましい。

処理時間は限定されないが、5分～120分であることが好ましく、10～60分であることがより好ましい。処理時間は処理温度と関連し、処理温度が高ければ処理時間を短縮でき、処理温度が低ければ処理時間をより長くすればよい。

改質工程は、オートクレーブなどを用いたバッチ処理であってもよく、1つ又は2以上の反応帯域からなる連続式反応装置であってもよい。改質工程においては、前記温度範囲に保つために、装置内では加圧热水で保持されている条件が必要であり、かつ冷却して常圧に戻す落圧システムが必要である。

改質工程で得られた改質反応物は、分離工程において、固体成分と液体成分とに分離される。分離工程は、固体成分を液体成分から分離するのみでなく、固体成分の水分含有量が多い場合には、必要に応じて乾燥処理を行ってもよい。固体成分は、固体分濃度50質量%以上、好ましくは70質量%以上になるように脱水される。分離された液体成分は、改質工程に用いる水として再利用してもよい。

分離工程における固体成分と液体成分の分離は、葉状濾過器、フィルタープレス、圧搾機、遠心ろ過機、遠心分離機など通常分離に用いられるものであればどのような装置を用いて行ってもよい。分離は、取り扱える範囲であれば高温の状態で行ってもよく、常温で行ってもよい。脱水率が不足する場合は、加熱乾燥法等で、必要固体分濃度まで乾燥する。

分離工程で液体成分が除去され、所定の固体分濃度まで脱水された固体成分は、次に、平均粒径が30μm以下になるように粉碎手段により粉碎される。粉碎手段としては、ポールミル、ロッドミル、ハンマーミル、円盤摩擦式粉碎器、流体

エネルギーミルなど、あるいはこれらの2種以上の組み合わせ等を用いることができる。粉碎は、乾式粉碎でも湿式粉碎でもよいが、エネルギー効率の観点から湿式粉碎が望ましい。

本発明のバイオマス水スラリーを製造するために、上記分離工程で得られる固体成分の粉碎物の平均粒径は、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが必要であるが、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。平均粒径は、マイクロトラック（FSA型、日機装社製）で測定して得られる値を指す。

1段の粉碎処理で平均粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粉碎物が得られた場合には、そのまま混練工程に送ってもよい。1段の粉碎でその平均粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下にならない場合には、さらに再粉碎して平均粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるようにしてもよい。再粉碎は、一定粒径で篩別し、篩下の粒子は混練工程に送り、篩上の粗大粒子を粉碎するクローズシステムで行ってもよい。

次に、混練工程において、粉碎された固形成分に、添加剤と、必要に応じて水とを加えて混練し、バイオマス水スラリーを得る。添加剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤などが単独で、または組み合わせて用いられる。添加剤は、粉碎固形物の性状に合わせて適宜選択される。

アニオン系界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、高級アルコール硫酸エステル塩、ノニオンエーテル硫酸エステル塩、オレフィン硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル（アルキルフェノール）硫酸エステル塩、アルキルアリルスルホン酸塩、二塩基酸エステルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、アシルザルコシネート等が使用できる。

カチオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アミン塩、アルキルピリジニウム硫酸塩などが使用できる。

ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロッカポリマー、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アルキルトリメチルアンモニウ

ムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、脂肪族アルコールポリオキシエチレンエーテル、多価アルコール脂肪酸エステル、脂肪酸のエタノールアマイド等が用いられる。

両性界面活性剤としては、アルキルベタイン等が使用される。

添加剤の正味添加量は、粉碎固形成分に対して 1.0 質量%以下であることが好ましく、0.1 質量%以下であることがより好ましい。添加剤とともに水を添加する場合は、添加剤が所定濃度になるように添加剤を水に添加し、得られた混合物を固形成分と混練してもよい。あるいは、水と、固形成分と、添加剤とを同時に混合して混練してもよい。混練機としては、いかなる形式のものも適用可能であるが、攪拌力の強いタイプがより望ましい。

粉碎工程と混練工程は、上述のように、粉碎工程で固形分を粉碎し、粉碎された固形物を混練工程に投入してもよく、あるいは、粉碎工程と混練工程とを同時にあってもよい。

前記工程で得られるバイオマス水スラリーは、固形分濃度が高いほど熱量が高くなるので、可能な限り高濃度である必要があり、固形分濃度としては、50 質量%以上であることが好ましく、55 質量%以上であることがより好ましく、60 質量%以上であることがさらに好ましい。

一方で、バイオマス水スラリーは、パイプ輸送を可能とするため、低粘度であること、即ち、 $1,500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $1,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましい。

水スラリー化にあたっては、望ましいバイオマス水スラリーの固形分濃度より固形分濃度が高い改質粉碎バイオマスを用い、この改質粉碎バイオマスを混練しながら徐々に添加剤含有水または添加剤と水を少量ずつ加え、粘度が急激に低下したところで水の添加を停止すると、改質バイオマスを過度に水で希釈することがないので好ましい。

前記のようにして得られるバイオマス水スラリーは、固形分濃度が高く、重油や石炭の代替燃料として充分な熱量を有し、しかも、パイプ輸送が可能な粘度となる。また、このスラリーは長期間保存してもスラリー中の固形分と液体の分離が運用上問題となる程度まで生じることなく、安定に保存できる。

このバイオマス水スラリーは、従来有効利用されていなかった間伐材、おがくず、チップ、端材などの木材加工木屑、街路樹剪定材、木質建築廃材、樹皮、流木等の木質系バイオマス；稲わら、麦わら、バガス等の草類からのバイオマス；古紙等のセルロース製品からのバイオマスを原料とすることができるので、資源の有効利用になり、しかも炭酸ガス排出ゼロと見なされる非化石自然エネルギーであるから、炭酸ガスの増加などの環境問題に対する有効な対策の一つとなる。また、このバイオマス水スラリーは、灰分、硫黄分が極めて少ないため、燃料製造設備の建設コストが低減できる。

本発明の他の態様に係るバイオマスの改質方法は、先に挙げたバイオマス原料において、原料中の酸素／炭素原子比がいずれも0.5以上のものを用いる。例えば、杉は酸素／炭素原子比が0.620、松は0.632、アカシアは0.644、竹は0.693、牛蒡は0.949である。酸素／炭素原子比は、乾燥した対象物の質量分析により測定して得られる値であり、若干のばらつきはあるものの、植物の種類によりほぼ一定の値となっている。ちなみに、石炭はその種類によって異なるが0.1～0.3である。

改質工程にかけられるセルロース系バイオマス原料は、前記同様にあらかじめ破碎されて、例えば50mm以下、より好ましくは5mm以下、さらに好ましくは1mm以下になっていることが好ましい。

このバイオマスの改質方法では、セルロース系バイオマス原料の酸素／炭素原子比を減少させて、燃料としての発熱量を向上させる。具体的には、酸素／炭素原子比が0.5以上のセルロース系バイオマス原料を、水の存在下、飽和水蒸気圧以上の圧力で所定時間所定の温度範囲におくことにより、酸素／炭素原子比が0.38以下になるように改質処理する。

セルロース系バイオマス原料に添加する水の量は、セルロース系バイオマス原料が元々含有する水分量によっても異なるが、元々含有する水分量との合計で、セルロース系バイオマス原料に対して質量比（ドライベース）で1～20倍程度になるように加えるのが好ましく、1～15倍程度とするのがより好ましい。水は、後述の分離工程において、改質反応物から分離された液体を循環使用してもよい。

改質工程における処理温度は250～380℃であることが好ましく、270～350℃であることがより好ましい。操作圧力は、水の飽和蒸気圧より0.5～5MPa高くするのが好ましく、1～3MPa高くするのがより好ましい。

改質工程における処理時間は特に限定されるものではないが、5分～120分であることが好ましく、10～60分であることがより好ましい。処理温度が高ければ短い処理時間とすることことができ、処理温度が低ければ処理時間をより長くとればよい。

改質工程は、オートクレーブなどを用いたバッチ処理であってもよく、1つ又は2以上の反応帯域からなる連続式反応装置であってもよい。改質工程においては、前記温度範囲に保ち、装置内では加圧熱水で保持されている条件が必要であり、かつ冷却して常圧に戻す落圧システムが必要である。

改質工程により得られる改質反応物は、分離工程において、固体成分と液体成分とに分離される。本発明の分離工程では、固体成分を液体成分から分離するのみでなく、水分含有量が多い場合には必要に応じて実施する加熱乾燥等の乾燥も含む。

分離工程により、固体成分が改質バイオマスのケーキとして得られる。このケーキは、固形分濃度が50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましい。分離工程で分離された液体成分は、改質工程に用いる水として戻してもよい。

分離工程における固体成分と液体成分の分離は、葉状濾過器、フィルタープレス、圧搾機、遠心ろ過機、遠心分離機など通常分離に用いられるものであればどのような装置を用いて行ってもよい。この分離は取り扱える範囲であれば高温の状態で行ってもよく、常温で行ってもよい。

本発明の改質工程は、得られる改質反応物の酸素／炭素原子比が0.38以下、好ましくは0.3以下となるように前記の改質温度、圧力、時間等の条件を適宜に選択して実施される。酸素／炭素原子比の下限は改質工程で与えられるエネルギー効率を考慮し、0.1程度である。

バイオマス中の酸素／炭素原子比は、木材を炭化して得られる木炭製造に比較して述べるならば、木炭では木材を400～1000℃で蒸し焼きにより高温で

熱分解し、炭素含有率は90質量%以上であり、酸素分は殆ど0とするものであるが、本発明においては、水の存在下に前記蒸し焼きより低温高圧で改質処理し、部分的に脱酸素するマイルドな熱分解処理によって酸素／炭素原子比を0.38以下とする。

原料木材を100とすると、木炭の回収重量は10～25%程度であるが、本発明の改質反応物の回収重量は40%以上であり、燃料回収率が高い。

酸素／炭素原子比を0.38以下となるように改質処理した後に分離工程で得られる改質反応物の固体成分では、単位重量あたりの発熱量が27MJ/kg以上となる。このような固体成分は、後述するように水スラリー化してスラリー燃料とした状態においても、単位重量あたりの発熱量が16.5MJ/kg以上(4,000kcal/kg以上)の高品質な燃料となる。すなわち、この改質方法では、改質生成物の粉碎が容易で、水との親和性も良好で、高密度の水スラリー燃料となる改質バイオマスが得られる。この改質バイオマスは、スラリー燃料の他、固体分を直接燃焼してもよいし、石炭等の既存の燃料と混合してボイラーで燃焼し、高熱量燃料として利用することも可能である。

改質バイオマス中の揮発分の含有量は50質量%以上であることが好ましい。揮発分の含有量は、JIS M 8812に準じて測定される値であり、空気との接触を断つて、900°Cで7分間、試料を加熱したときの質量減少率から水分を差し引いた値である。揮発分の値が大きいほど、燃焼性が良好になる。

この改質バイオマスは、例えば、これに添加剤を加え、さらに必要に応じて水を加えて粉碎もしくは混練、または粉碎して混練することにより、固形分の濃度が高く、かつ、パイプ輸送が可能な程度の低粘度スラリーとすることができます。固形分の濃度は、例えば50質量%以上であり、好ましくは55質量%以上、より好ましくは60質量%以上である。

添加剤としては、前述したアニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤などを単独で、または組み合わせて用いられ、得られた粉碎固形物の性状に合わせて適宜選択される。

この方法では、添加剤の正味成分量は固形成分に対して1.0質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以下であることがより好ましい。添加剤と共に

水を添加する場合は、前述のように水と添加剤の混合物を固形成分と混練してもよく、水と固形成分と、添加剤を同時に混合して混練してもよい。また、粉碎時に添加剤を加えてもよい。

改質バイオマスの粉碎にあたっては、改質バイオマス粒子の平均粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるように粉碎することが好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。この平均粒径は、マイクロトラック（F S A型、日機装社製）で測定して得られる値を指す。

粉碎手段としては、ボールミル、ロッドミル、ハンマーミル、円盤摩擦式粉碎器、流体エネルギーミルなど、あるいはこれらの2種以上の組み合わせ等を用いることができる。粉碎は、乾式粉碎でも湿式粉碎でもよいが、エネルギー効率の観点から湿式粉碎が望ましい。

粉碎は1段でも多段でもよい。多段の場合、1段目の粉碎で得られた粉碎物を一定粒径で篩別し、篩上の粗大粒子を再粉碎するクローズシステムでもよい。

粉碎された改質バイオマスを混練すると、バイオマス水スラリーが得られる。混練機としては、種々のタイプが適用可能であるが、攪拌力の強いタイプがより望ましい。粉碎工程と混練工程は、上述のように、粉碎工程で固形分を粉碎し、粉碎された固形物を混練工程に投入してもよく、あるいは、粉碎工程と混練工程を同時に行ってもよい。また、粉碎工程のみまたは混練工程のみでスラリー化してもよい。

混練によるバイオマスの水スラリー化にあたっては、バイオマス水スラリーとして望ましい固形分濃度より固形分濃度が高い改質粉碎バイオマスを用い、この改質粉碎バイオマスを混練しながら徐々に添加剤含有水または添加剤と水を少量ずつ加え、粘度が急激に低下したところで水の添加を停止すると、改質バイオマスを過度に水で希釈することがないので好ましい。

前記のようにして得られるバイオマス水スラリーは、高固形分濃度で、重油や石炭の代替燃料として充分な熱量を有するものであり、パイプ輸送が可能な粘度のスラリーとなる。

改質バイオマスは飽和水蒸気圧以上の圧力で酸素／炭素原子比を0.38以下となるように改質処理されているので、有害な細菌を含まず、かつ、多孔質化し

ているので、土中に混合したとき、有用土壌細菌の繁殖場所になつたり、土中の有害成分の吸着を行うことから、土壤改良剤としても有用であり、吸着剤としても使用可能である。

さらに、このバイオマス水スラリーは従来有効利用されていなかつた間伐材、おがくず、チップ、端材などの木材加工木屑、街路樹剪定材、木質建築廃材、樹皮、流木等の木質系バイオマス；稻わら、麦わら、バガス等の草類からのバイオマス；古紙等のセルロース製品からのバイオマスを原料とするので、資源の有効利用にもなり、炭酸ガス排出ゼロと見なされる非化石自然エネルギーであり、炭酸ガスの増加などの環境問題に対する有効な対策の一つとなる。また、灰分、硫黄分が極めて少ないため、燃料設備の建設コストが低減可能となる。

次に、改質バイオマスのガス化方法について説明する。

前記方法で得られた改質バイオマスをガス化するには、ガス化剤として酸素と水蒸気を用いる。酸素の量は、改質バイオマスを完全燃焼させるのに必要な量の約 $1/4 \sim 1/2.5$ とする。ガス化に必要な酸素量はガス化温度と関係する。酸素は空気で代用できる。この方法では、生のバイオマスをガス化する場合に比較して、設定されたガス化温度において、少量の酸素でガス化を達成することができる。

ガス化温度は、ガス化がおこる温度であれば制限はないが、タールやすすの発生を抑えるために、ガス化温度を $800 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ とすることが可能である。好ましくは $800 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ である。ガス化圧力は、特に制限はないが、 $0.1 \sim 10 \text{ MPa}$ とすることができる。後段で生成するガスの処理を考慮すると、 $0.5 \sim 10 \text{ MPa}$ の高圧でガス化することが好ましい。

ガス化処理における水蒸気の供給量は、(供給される酸素量/2 + 供給水蒸気中の酸素量 + 原料中の酸素量) / (原料中の炭素量) [mol/mol] = 2.0 ~ 6.0となるように決定されることが好ましい。酸素や水蒸気の他、二酸化炭素などの他のガス化剤を必要に応じて用いることもできる。

ガス化に用いる改質バイオマスは、乾燥したものでも、含水したものでも、水を加えてスラリー化したものでもよい。改質バイオマスの粉やスラリーに石炭粉を混合したものを用いてもよい。

改質バイオマスは、生のバイオマスに比べ、粉碎が容易であり、高圧化してガス化反応器への供給が可能なので、高圧のガス化生成物を得るのに好ましい原料となる。

ガス化にあたって、バイオマスを改質処理したものを用いることにより、生のままのバイオマスを直接酸化する場合に比べて、酸素供給量を減少させることができ、冷ガス効率を向上できる。さらに、得られるガス化生成物中の有効成分であるH₂、COの濃度を上げることができる。

また、改質バイオマスを使用すれば、粉碎小片化が確実にできるので、部分酸化反応による直接ガス化を効率的に実施でき、ガス化反応を容易に高圧で処理することができる。

また、木材などのバイオマスのガス化は通常は800°C程度の低温でガス化可能であるが、タールやカーボン析出によりガス化率は低下したり、運転上のトラブルが発生すると言われている。(文献:社団法人日本エネルギー学会編バイオマスハンドブック 2002年、p-95) これに対して、本発明のガス化方法では、タールやカーボンの析出がなく、上述のような効率低下や運転上のトラブルの問題がない。

実験例

(実験例 1)

乾燥したアカシアマンギュウム(木材)を粒径1mm以下に破碎したもの350gに水3, 300gを加え、攪拌混合した。得られた混合物を、10リットルのオートクレーブに投入し、室温から3時間かけて330°Cまで昇温し、圧力を15.6MPaに調節して、改質処理を行った。この状態で10分間維持し、次いで3時間かけて80°Cまで降温して、黒色のスラリーを得た。このスラリーをヌッチャでろ過し、得られた固形成分を乾燥して黒色の粉体158gを得た。

この粉体50gを1リットルボールミルで30時間かけて粉碎し、40gの微細粉を回収した。この微細粉につき、マイクロトラック(FSA型、日機装社製)で粒径分布を測定したところ、平均粒径が8.2μmであった。

この微細粉40gを混練しながら界面活性剤(NSF、第一工業製薬社製)2

質量%含有する水を徐々に添加し、スラリー粘度が急激に小さくなつたところで水の添加を終了して、高粘性のスラリーを得た。このスラリーの固形分濃度は67質量%であり、粘度は770mPa·sであった。このスラリーは常温で2ヶ月保存した後もスラリー状であった。

このバイオマス水スラリーを液滴の燃焼過程を観察する燃焼試験炉の燃料として使用したところ、重油代替燃料として充分使用に耐えるものであることがわかつた。また、灰分が1質量%以下であり、硫黄分を含まない点で、重油より優れていた。

(実験例2)

乾燥して粒径1mm以下に破碎したアカシアマンギュウムを470gと、水4,300gを用い、改質処理の設定温度、設定圧力を300°C、11MPaとして改質処理した以外は実験例1と同様にしてスラリーを得た。ボールミルでの粉碎後の微細粉の平均粒径は10.3μmであった。

混練後に得られたスラリーの固形分濃度は66質量%であり、スラリーの粘度は830mPa·sであった。このスラリーは常温で2ヶ月保存した後もスラリー状であった。このスラリーは燃料としての特性も実験例1のバイオマス水スラリーと同等であった。

(実験例3)

乾燥して粒径1mm以下に破碎したアカシアマンギュウムを290gと、水2,700gを用い、改質処理の設定温度、設定圧力を350°C、18.8MPaとして改質処理した以外は実験例1と同様にしてスラリーを得た。ボールミルでの粉碎後の微細粉の平均粒径は9.5μmであった。

混練後に得られたスラリーの固形分濃度は68.5質量%であり、スラリーの粘度は、990mPa·sであった。このスラリーは常温で2ヶ月保存した後もスラリー状であった。

(実験例4)

乾燥して粒径 1 mm 以下に破碎した杉を 430 g と、水 3, 600 g を用い、改質処理の設定温度、設定圧力を 270 °C、14 MPa として改質処理した以外は実験例 1 と同様にしてスラリーを得た。ボールミルでの粉碎後の微細粉の平均粒径は 11.3 μm であった。

混練後に得られたスラリーの固形分濃度は 67 質量% であり、スラリーの粘度は 770 mPa · s であった。このスラリーは常温で 2 ヶ月保存した後もスラリー状であった。このスラリーは燃料としての特性も実験例 1 のバイオマス水スラリーと同等であった。

(実験例 5)

乾燥して粒径 1 mm 以下に破碎したアカシアマンギュウム 460 g を用い、水の代わりに、実験例 2 及び実験例 3 の改質処理スラリーのろ過で得られたろ液 3, 200 g を用い、改質処理の設定温度、設定圧力を 330 °C、18 MPa として改質処理した以外は実験例 1 と同様にしてスラリーを得た。ボールミルでの粉碎後の微細粉の平均粒径は 11 μm であった。

混練後に得られたスラリーの固形分濃度は 70 質量% であり、スラリーの粘度は 1,100 mPa · s であった。このスラリーは常温で 2 ヶ月保存した後もスラリー状であった。

(実験例 6)

乾燥したアカシアマンギュウムを粒径 1 mm 以下に粉碎したもの 470 g に水 4, 300 g を用い、改質処理の設定温度、設定圧力を 300 °C、11 MPa として改質処理した。また、保持時間を 60 分とした以外は実験例 1 と同様にしてスラリーを得た。改質処理により、223 g の黒色粉体が得られた。ボールミルでの微細粉の平均粒径は 9.9 μm であった。

混練後に得られたスラリーの固形分濃度は 70 質量% であり、スラリーの粘度は 940 mPa · s であった。このスラリーは常温で 2 ヶ月保存した後もスラリー状であった。

(比較例 1、実験例 7～9)

実験例 2 と同様に、乾燥したアカシアマンギュウムを粒径 1 mm 以下に粉碎したもの 470 g に水 4, 300 g を用い、改質処理の設定温度、設定圧力を 300 °C、11 MPa として改質処理した以外は実験例 1 と同様にして黒色粉体を得た。これをボールミルで微粉碎し、4 時間後（比較例 1）、8 時間後（実験例 7）、16 時間後（実験例 8）及び 32 時間後（実験例 9）に各 50 g の微粉末を得た。それぞれの平均粒径は、35.2、25.6、15.1、10.3 μm であった。

これらを同一条件でスラリー化した時の、固形分濃度はそれぞれ 47、55、60、66 質量% であり、4 時間粉碎後のスラリー（比較例 1）は、数日後には固体が沈みスラリーではなかった。他のスラリー（実験例 7～9）は常温で 2 ヶ月保存した後もスラリー状であった。

(実験例 10)

木材として、乾燥した杉を粒径 1 mm 以下に破碎したもの 1,000 g に水 9,000 g を加え、攪拌混合したスラリーをポンプで 15 MPa に昇圧し、内径 8 mm の予熱部、改質部、冷却部を有する電気加熱反応装置に導き、改質部で温度 300 °C、滞留時間 30 分で改質し、冷却部で 90 °C まで冷却した後、常圧に開放した。得られたスラリーをヌッチャードろ過し、得られた固形成分を乾燥して黒色の粉体 420 g を得た。乾燥処理は、105 °C で 10 時間行い、処理物中の水分を 2 質量% 以下に除去した。

乾燥粉体の元素組成をヤナコ社製 CHN コーダーにより求めたところ、酸素／炭素原子比は 0.258 で、高位発熱量（燃焼時の発熱量で、発生した H₂O の凝縮熱も含む発熱量）は 29.9 MJ/kg (7,150 kcal/kg)、揮発分は 60 質量% であった。なお、原料の杉の酸素／炭素原子比は 0.620、高位発熱量は 20.0 MJ/kg (4,780 kcal/kg)、揮発分は 85 質量% であった。

この黒色粉体 50 g を 1 リットルボールミルで 30 時間かけて粉碎し、40 g の微細粉を回収した。この微細粉につき、マイクロトラック（FSA 型、日機装社製）で粒径分布を測定したところ、平均粒径が 8.2 μm であった。

この微細粉 40 g を混練しながらこれに界面活性剤（N S F、第一工業製薬社製）2 質量%含有する水を徐々に添加し、スラリー粘度が急激に小さくなつたところで水の添加を終了して、高粘性のスラリーを得た。このスラリーの固形分濃度は 67 質量%であり、粘度は 770 mPa · s であった。

このバイオマス水スラリーを液滴の燃焼過程を観察する燃焼試験炉の燃料として使用したところ、重油代替燃料として充分使用に耐えるものであることがわかつた。また、灰分が 1 質量%以下であり、硫黄分を含まない点で、重油より優れていた。

(実験例 1 1)

実験例 10 と同様の原料、装置を用い、ポンプでの昇圧を 9 MPa、改質部の温度を 270°C とした以外は実験例 10 と同様にして原料を改質し、ろ過、乾燥して黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素／炭素原子比は 0.262 で、高位発熱量は 29.8 MJ/kg (7,120 kcal/kg)、揮発分は 60 質量% であった。

(実験例 1 2)

実験例 10 と同様の原料、装置を用い、ポンプでの昇圧を 7 MPa、改質部の温度を 250°C とした以外は実験例 10 と同様にして原料を改質し、ろ過、乾燥して黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素／炭素原子比は 0.376 で、高位発熱量は 27.0 MJ/kg (6,450 kcal/kg)、揮発分は 68 質量% であった。

(実験例 1 3)

実験例 10 と同様の原料、装置を用い、改質部の滞在時間を 5 分とした以外は実験例 10 と同様にして原料を改質し、ろ過、乾燥して黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素／炭素原子比は 0.260 で、高位発熱量は 29.7 MJ/kg (7,100 kcal/kg)、揮発分は 74 質量% であった。

(実験例 14)

原料として、杉の代わりに同様に乾燥して破碎したアカシアマンギュウム（酸素／炭素原子比：0. 644、高位発熱量：21. 0 MJ／kg (5, 020 kcal／kg)、揮発分：84質量%）を用いた以外は実験例10と同様にして、黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素／炭素原子比は0. 243で、高位発熱量は30. 0 MJ／kg (7, 170 kcal／kg)、揮発分は60質量%であった。

(実験例 15)

原料として、杉の代わりに同様に乾燥して破碎した松（酸素／炭素原子比：0. 632、高位発熱量：21. 0 MJ／kg (5, 010 kcal／kg)、揮発分：84質量%）を用い、ポンプでの昇圧を10 MPa、改質部の温度を270°Cとした以外は実験例10と同様にして、黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素／炭素原子比は0. 230で、高位発熱量は30. 6 MJ／kg (7, 300 kcal／kg)、揮発分は62質量%であった。

(実験例 16)

原料として、杉の代わりに同様に乾燥して破碎した竹（酸素／炭素原子比：0. 632、高位発熱量：22. 0 MJ／kg (5, 250 kcal／kg)、揮発分：83質量%）を用いた以外は実験例10と同様にして、黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素／炭素原子比は0. 216で、高位発熱量は30. 9 MJ／kg (7, 380 kcal／kg)、揮発分は61質量%であった。

(実験例 17)

原料として、杉の代わりに同様に乾燥して破碎した牛蒡（酸素／炭素原子比：0. 949、高位発熱量：19. 9 MJ／kg (4, 760 kcal／kg)、揮発分：86質量%）を用いた以外は実験例10と同様にして、黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素／炭素原子比は0. 268で、高位発熱量は29. 6 MJ／kg (7, 070 kcal／kg)、揮発分は59質量%であった。

(比較例 2)

実験例 10 と同様の原料、装置を用い、ポンプでの昇圧を 5 MPa、改質部の温度を 230°C とした以外は実験例 10 と同様にして原料を改質し、ろ過、乾燥して濃い茶褐色の粉体を得た。得られた粉体の酸素／炭素原子比は 0.496 で、高位発熱量は 23.9 MJ/kg (5,700 kcal/kg)、揮発分は 74 質量% であった。

(比較例 3)

実験例 10 と同様の原料、装置を用い、ポンプでの昇圧を 3 MPa、改質部の温度を 200°C とした以外は実験例 10 と同様にして原料を改質し、ろ過、乾燥して茶褐色の粉体を得た。得られた茶褐色粉体の酸素／炭素原子比は 0.615 で、高位発熱量は 20.1 MJ/kg (4,800 kcal/kg)、揮発分は 84 質量% であった。

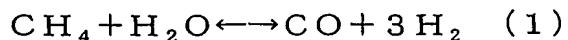
(実験例 18)

実験例 10 の改質処理で得られた乾燥黒色粉体（酸素／炭素原子比：0.258、高位発熱量：29.9 MJ/kg）を 1,466 kg/hr で供給して、酸素吹きによるガス化反応について、ガス化反応器温度を 1,100°C とするために必要な酸素量、およびそのときのガス組成を、シミュレーション計算により求めた。

水蒸気は（供給酸素量 / 2 + 供給水蒸気量 + 原料中の酸素量） / （原料中の炭素量） = 4.0 [mol/mol] となるよう供給した。その結果を表 1 に示す。

この場合の必要酸素量は 28.1 kg-mol/hr であり、生成ガス中の (CO + H₂) 量は、130.2 kg-mol/hr で、乾燥ガス基準の (CO + H₂) ガス濃度は 84.1 % であった。また、冷ガス効率は、84.9 % であった。

このシミュレーション結果は、生成ガス組成を、下記 (1) 式と (2) 式の可逆反応式において、熱力学的に平衡となるように求めたものである。





実際に装置を組んで試験を行ったところ、このシミュレーション計算結果とほぼ一致した結果が得られた。ガス化を約1100°Cで行っているため、カーボンやタールの発生は少ないから、計算上は無視した。

(比較例4)

乾燥した杉(酸素／炭素原子比は0.620、高位発熱量は20.0MJ/kg)を2,340kg/hrで供給して、酸素吹きによるガス化反応について、ガス化反応器温度を1,100°Cとするために必要な酸素量およびそのときのガス組成をシミュレーション計算により求めた。

なお、水蒸気は(供給酸素量/2+供給水蒸気量+原料中の酸素量)/(原料中の炭素量)=4.0[mol/mol]となるよう供給した。なお、原料量を2,340kg/hrとしたのは、生成ガス中の有効成分である(CO+H₂)の生成量を実験例18と同じとなるようにしたためである。その結果を表1に示す。必要酸素量は39.7kg-mol/hrであり、生成ガス中の(CO+H₂)量は、130.2kg-mol/hrで実験例18と同量であるが、乾燥ガスを基準とした(CO+H₂)ガス濃度は77.8%と低く、また、冷ガス効率は79.3%と低かった。

表 1

	実験例 18	比較例 4
原料	乾燥改質物	乾燥した杉
条件の設定	C=100kgmol (原子 mol)	(CO+H ₂)の生成量を実験例 18と同じとし、1100°Cと するO ₂ 量を算出
原料供給量(kg/hr)	1 4 6 6	2 3 4 8
原料発熱量 HHV(kcal/kg)	7 1 5 0	4 7 3 0
酸素供給量(kg·mol/hr)	2 8. 1	3 9. 7
完全燃焼に必要な酸素量に 対する比率(%)	2 6. 5	2 9. 1
スチーム供給量 (kg·mol/hr)	8 9. 6	7 9. 1
ガス化圧力(MPa)	7 0	7 0
ガス化温度(算出)(°C)	1 1 0 5	1 1 0 2
生成ガス量 (kg·mol/hr)	CO	6 0. 9
	H ₂	6 9. 3
	CO ₂	2 4. 0
	H ₂ O	5 8. 9
	CH ₄	0. 7
冷ガス効率(%)	8 4. 9	7 9. 3

冷ガス効率=生成ガス中に含まれる可燃ガスの HHV / ガス化原料の HHV

HHV : High Heating Value (高位発熱量)

酸素吹き込みガス化方法は、酸素の使用量がその経済性に大きく影響するが、実験例 18 と比較例 4 の比較から、原料として改質物を用いると、生のバイオマスを用いた場合に比べ、酸素供給量を減らせ、冷ガス効率を向上させることができることがわかる。また、生成ガス中の有効成分の純度を上げることができる。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、従来は有効に利用されていなかったセルロース系バイオマスを原料として、固体分の濃度が高く、重油や石炭代替燃料として充分な熱量を有し、長期間保存してもスラリー特性を失わず、パイプ輸送が可能な粘度のスラリーを安定して得ることができる。

請求の範囲

1. バイオマスの改質方法であって、

酸素／炭素原子比が 0.5 以上のセルロース系バイオマスを、水の存在下、飽和水蒸気圧以上の圧力で改質処理して、前記バイオマスの酸素／炭素原子比を 0.38 以下にする改質工程、および

前記改質工程で得られた改質反応物を固形成分と液体成分に分離する分離工程を有する。

2. 請求項 1 のバイオマスの改質方法であって、前記改質処理が、温度 250～380°C、時間 5～120 分で実施される。

3. 請求項 1 のバイオマスの改質方法であって、前記セルロース系バイオマスが植物系バイオマスである。

4. 請求項 1 のバイオマスの改質方法であって、前記改質処理後のバイオマスの酸素／炭素原子比が 0.3 以下である。

5. 請求項 1 のバイオマスの改質方法であって、前記セルロース系バイオマスがあらかじめ破碎され、水スラリーの状態で改質される。

6. 改質バイオマスであって、請求項 1 の改質方法で改質された。

7. 請求項 6 記載の改質バイオマスであって、燃焼時の発熱量が 27 MJ/kg 以上である。

8. 請求項 6 の改質バイオマスであって、揮発分が 50 質量% 以上である。

9. バイオマス水スラリーの製造方法であって、

セルロース系バイオマス原料を水の存在下、飽和水蒸気圧以上の圧力で改質処理を行う改質工程、

改質工程で得られた改質反応物を固形成分と液体成分に分離する分離工程、

分離工程で得られた固形成分を粉碎手段により平均粒径を $30 \mu m$ 以下に粉碎する粉碎工程、および

前記固形成分に添加剤と、必要に応じて水を加えて混練する混練工程を有し、

前記粉碎工程と前記混練工程とを同時又はこの順に逐次的に行う。

10. 請求項 9 のバイオマス水スラリーの製造方法であって、前記セルロース系バイオマスが木質系バイオマスである。

11. 請求項 9 のバイオマス水スラリーの製造方法であって、前記粉碎工程で粉碎された固形成分の平均粒径が $20 \mu m$ 以下である。

12. 請求項 9 のバイオマス水スラリーの製造方法であって、前記改質処理が、温度 $250 \sim 380^\circ C$ 、時間 $5 \sim 120$ 分で実施される。

13. 請求項 9 のバイオマス水スラリーの製造方法であって、前記混練工程で得られるバイオマス水スラリーの固形分濃度が 50 質量%以上である。

14. 請求項 9 のバイオマス水スラリーの製造方法であって、前記改質工程にかけられるセルロース系バイオマス原料があらかじめ破碎されている。

15. 請求項 14 のバイオマス水スラリーの製造方法であって、破碎されたセルロース系バイオマス原料が水スラリーとして改質工程にかけられる。

16. バイオマス水スラリーであって、セルロース系バイオマスを水の存在下、飽和水蒸気圧以上の圧力で改質し、平均粒径 $30 \mu m$ 以下に粉碎した改質バイオマスを固形分で 50 質量%以上含有する。

17. 請求項16のバイオマス水スラリーであって、固形分濃度が55～75質量%である。

18. 請求項16のバイオマス水スラリーであって、固形成分の平均粒径が20 μm 以下である。

19. 改質バイオマスのガス化方法であって、請求項6の改質バイオマスを、完全燃焼に必要な酸素量の25～40%の酸素と、必要量の水蒸気とを含むガス化剤の存在下、ガス化温度800～1300°C、ガス化圧力0.1～10MPaでガス化処理する。

20. 改質バイオマスガスであって、請求項19に記載の方法で得られた、水素と一酸化炭素を主成分とするガス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C10L1/00, 1/32, B09B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C10L1/00, 1/32, B09B3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JICST FILE, PATENT FILE (PATOLIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-129069 A (JGC Corp.), 08 May, 2003 (08.05.03), Claims	1-20
X Y	JP 2002-59118 A (Nobuyuki HAYASHI), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims (Family: none)	1-8, 19-20 9-18
X Y	Toshiro MINOWA, et al., "Biomass no Nenryoka Kaatsu Nessuichu deno Biomass no Hanno", Kagaku to Kogyo, 1999 Nen, Vol.52, No.5, pages 613 to 615	1-8, 19-20 9-18

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 May, 2003 (23.05.03)

Date of mailing of the international search report
10 June, 2003 (10.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05362

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Satoshi KUMAGAI et al., "5-2. Kaatsu Nessui ni yori Seibun Bunri Sareta Shokubutsu-kei Biomass no Teionsui Netsugasu-ka", Dai 10 Kai The Japan Institute of Energy Taikai Koen Yoshishu, 2001 Nen, pages 313 to 316	1-8, 19-20 9-18
Y	JP 2001-115174 A (Toshiba Corp.), 24 April, 2001 (24.04.01), Claims 1, 14; Par. Nos. [0025], [0026] (Family: none)	9-18
A	Yoshikazu SUGIMOTO et al., "Suichu Kanetsu Shori shita Cellulose oyobi Akamatsu no Kagaku Kozo", Journal of The Japan Institute of Energy, 1996 Nen, Vol.75, No.9, pages 829 to 838	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C1' C10L1/00, 1/32, B09B3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C1' C10L1/00, 1/32, B09B3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS), 特許ファイル (PATOLIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E X	JP 2003-129069 A(日揮株式会社) 2003.05.08, 特許請求の範囲	1-20
X Y	JP 2002-59118 A(林信行) 2002.02.26, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-8, 19-20 9-18
X Y	美濃輪智朗, 外1名, バイオマスの燃料化 加圧熱水中でのバイオマスの反応, 化学と工業, 1999年, 第52巻, 第5号, p. 613-615	1-8, 19-20 9-18

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 05. 03

国際調査報告の発送日

10.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政克

4V 9734



電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C(続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	熊谷聰, 外 5 名, 5 – 2. 加圧熱水により成分分離された植物系バイオマスの低温水熱ガス化, 第 10 回日本エネルギー学会大会講演要旨集, 2001 年, p. 313 – 316	1-8, 19-20
Y	JP 2001-115174 A(株式会社東芝) 2001. 04. 24, 特許請求の範囲 1, 14, 【0025】段落, 【0026】段落(ファミリーなし)	9-18
A	杉本義一, 外 6 名, 水中加熱処理したセルロースおよびアカマツの化学構造, 日本エネルギー学会誌, 1996 年, 第 75 巻, 第 9 号, p. 829 – 838	1-20